

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-155441

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 10-329234

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1998

(72)Inventor : OKUYA HARUO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrophotographic toner using a polyolefin binder resin good in image quality characteristics and superior in low temperature fixability by incorporating a specified copolymer and the polyolefin resin.

SOLUTION: The electrophotographic toner contains the copolymer comprising at least an α -olefin type monomer unit A for forming a structure of formula I: $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ and a vinyl monomer unit B having at least one kind of group selected from carboxyl group and a lower alkyl ester group and an acid anhydride group, and a polyolefin type having a cross-linking structure obtained by reaction with a carbodiimide compound having a carbodiimide group represented by formula II: $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ in the molecule. In formula I, R is an H atom or a 1-45C alkyl group, thus permitting the rigidity of the binder resin to be improved, while keeping the feature of low melting point, is obtained, and all the requirements of low temperature fixability and offset resistance and storage stability are satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-155441

(P2000-155441A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-329234

(22) 出願日

平成10年11月19日 (1998. 11. 19)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 奥谷 晴夫

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA02 CA13 CA17 CA28

DA06 DA10 EA03 EA07 FB02

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

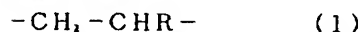
(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂を電子写真用トナーの結着樹脂に使用することによって、従来の電子写真用トナーにおける問題点を改良し、保存性を損なうことなく、低温定着性とオフセット現象の防止を同時に達成し、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも α オレフィン系モノマー単位Aと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基及び酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマー単位Bをモノマー成分とする共重合体と、カルボジイミド基を分子内に有するカルボジイミド化合物との反応により形成される架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂を用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記式(1)に示す構造を形成するための α オレフィン系モノマー単位Aと、カルボキシ基、低級アルキルエステル基及び酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマー単位Bとをモノマー成分とする共重合体と、下記式(2)で示されるカルボジイミド基を分子内に有するカルボジイミド化合物との反応により得られる架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー。



(式中のRは水素原子または炭素数1～45のアルキル基)



【請求項2】 前記モノマー単位Aとモノマー単位Bの割合が、A:B=20:80～80:20であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 前記共重合体の示差走査熱量計による吸熱ピーク温度が、60～120℃であることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 前記モノマー単位Bの5～100モル%が架橋構造を形成していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 前記カルボジイミド化合物が、ポリカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に熱ロール定着を採用している複写機またはプリンター用の電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真分野においては、ポリオレフィン系樹脂は複写機あるいはプリンター等に使用されるトナーの離型剤として、オフセット現象を防止するために広く使用されている。近年、プリンターあるいは複写機の普及が広まるにつれて、家庭への普及及び多機能化を主な目的とした低エネルギー化(消費電力の削減)、印刷機と複写機との境界に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれており、また、複写機の高級化に伴い両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、かつ両面コピー時の汚れや、コピーしたものを原稿とする際に、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。一般的にポリオレフィン系の樹脂は、耐寒性、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性等に

優れるため、ゴム、ボラスチック等の加工における加工性向上剤、印刷インキや塗料の顔料分散剤、耐摩耗性・耐ブロッキング性向上剤、つや出し剤、離型剤、電気絶縁材料、防錆剤等に使用されている。しかし、ポリオレフィン系の樹脂は一般的に、熔融時の粘度が低粘度であり取扱性が良好な反面、他の樹脂との相溶性に乏しい、樹脂自体が脆いといった点の改良が要求されている。

【0003】これらの要求に対して従来の電子写真分野における技術では、より低融点化したポリオレフィンワックスの配合、樹脂と相溶性の良いワックスの使用、結着樹脂の低分子量化や分子量分布の改良等を行い、電子写真用トナーの低エネルギー定着化を図っている。また、ポリオレフィン系樹脂の他樹脂との相溶性の改良としては、オレフィンモノマーと極性モノマーとの共重合、ポリオレフィンの酸化分解、各種化学変性等によって極性基の導入がなされている。

【0004】しかしながら、電子写真用トナーにおいては、結着樹脂に対して低融点ワックスを添加することによって、ある程度の低温定着化を達成していたが、この場合の結着樹脂としては、一般的にポリスチレンアクリル共重合体や、ポリエステル樹脂が使用されているため、樹脂との相溶性が良好でない前記低融点ワックス、すなわち、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンワックス等は、熔融混練時に結着樹脂中に均一に分散しにくく、帯電性の不安定な粒子を生じることによって、画像濃度の低下等を引き起こして画像特性に問題があった。また、極性基を導入したポリオレフィンワックスを添加する場合、ある程度の相溶性及び分散性を向上させることはできたが、極性基の導入だけでは十分に分散した均一な粒子ができず問題を解決するまでに至っていない。逆に、結着樹脂と相溶するカルナバワックス、ライスワックス等の場合は、結着樹脂のガラス転移点温度が下がり、保存安定性を低下させる問題があった。

【0005】一方、結着樹脂の低分子量化では、ポリエステル樹脂に代表される様な縮合系樹脂での低分子量化では、融点は低下したものの、粘度低下も同時に起こり、定着ロールへのオフセット現象が発生する問題があった。これを防ぐために、架橋構造を導入してポリエステルの分子量分布を広くすることが提案されている。しかし、この方法においては架橋によって分子量分布は広がり、オフセット現象は抑えられるものの、全体の分子量が高分子化するために、低温定着性が悪化する問題があった。このため、低温定着化のためには結着樹脂のガラス転移点温度(T_g)を下げざるを得ないため、ブロッキングを生じやすくなり、保存性を満足することができなかった。このように従来技術では耐オフセット性、保存性を満足しながら、低温定着性を達成することができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述

したような従来技術のオレフィン系樹脂の問題点、ポリオレフィン系樹脂の問題点を解決することによって、低融点、低粘度であることを損なわずに、画質特性が良好で、かつ低温定着性、定着強度、保存性、対オフセット性の優れたポリオレフィン系樹脂を結着樹脂とする電子写真用トナーを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも下記式(1)に示す構造を形成するための α オレフィン系モノマー単位Aと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマー単位Bとをモノマー成分とする共重合体と、下記式(2)で示されるカルボジイミド基を分子内に有するカルボジイミド化合物との反応により得られる架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナーである。



(式中のRは水素原子または炭素数1～45のアルキル基)



【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリオレフィン系樹脂は、少なくとも α オレフィン系モノマー単位Aと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマー単位Bとをモノマー成分とする共重合体と、カルボジイミド基を分子内に有するカルボジイミド化合物との反応によって得られる架橋構造を有していることを特徴とする。このような架橋構造を有することによって、前記共重合体が低融点の性質を維持しながら、樹脂の耐摩耗性が向上し結着樹脂の性質である脆さが改善され、トナー特性として、従来の技術では達成することができなかった、低温定着性、定着強度、耐オフセット性および保存性を全て満足することができる。

【0009】本発明に使用される共重合体は、示差走査熱量計(DSC:セイコー電子工業社製DSC-120)で10℃から200℃までの測定範囲において測定した結果、最初に現れる吸熱ピーク温度が60～120℃であることが好ましい。さらに好ましくは、70～100℃である。吸熱ピーク温度が60℃未満の場合は、電子写真用トナーにした時に保存性が悪化することになり、逆に120℃をこえてしまうと、良好な低温定着性が得られないおそれがある。

【0010】本発明での吸熱ピーク温度を測定する方法としては、ASTM D-3418-82に準拠して測定する。具体的にはサンプルを10～15mg採取し窒素雰囲気下で室温から200℃まで昇温速度10℃/minで加熱し、200℃に10分間保持した後、急冷す

る前処理を行った後、再び10℃に10分間保持し、10℃/minの昇温速度で200℃まで加熱し測定する。そのときに最初に現れるピークを吸熱ピーク温度と定義する。

【0011】また、本発明に使用される共重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCという)によって測定される。GPCの測定は、温度25℃において溶媒(クロロホルム)を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4g/dlのクロロホルム試料溶液を試料重量として8mg注入し測定する。また、試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数と、カウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり、測定の信頼性は上述の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン標準試料($M_w=28.8 \times 10^4$, $M_n=13.7 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.11$)の M_w/M_n が 2.11 ± 0.10 となることにより確認し得る。また、本発明に使用される共重合体の重合度は、GPCで測定した分子量と、共重合体を構成する α オレフィン系モノマーと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマーの、その配合の割合から算出し求めることができる。この場合、共重合体の重合度は20～150の範囲であることが好ましい。共重合体の重合度が20より小さいと、樹脂強度が非常に弱いので、カルボジイミド化合物と架橋反応を行っても十分な樹脂強度が得られず、また、電子写真用トナーの結着樹脂として使用した時、トナー粒子としての強度が不十分であると共に、保存性が損なわれる。逆に、共重合体の重合度が150より大きいと、低融点、低粘度の特性が得られなくなり、電子写真用トナーの結着樹脂として使用した時、低温定着性が損なわれる。

【0012】本発明に使用される共重合体を構成するモノマー単位Aの α オレフィン系モノマーとしては、前記一般式(1)においてRがアルキル基の場合は該アルキル基の炭素数が1～45、換言すれば α オレフィン系モノマー中の炭素数2～47の α オレフィンを使用することが必要である。 α オレフィン系モノマーの炭素数が47を越えると低融点化しすぎて、保存性を満足することができない。該 α オレフィン系モノマーの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン、1-テトラコセン、1-ペンタコセン、1-ヘキサコセン、1-ヘプタコセン、1-オクタコセン、1-ノナコセン、1-トリアコンテン、1-ウンタコセン、1-ドトリアコンテン、1-トリトリア

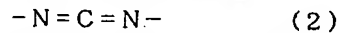
コンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ペンタトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン、1-ヘプタトリアコンテン、1-オクタトリアコンテン、1-ノナトリアコンテン、1-テトラコンテン、ウンテトラコンテン、1-ドテトラコンテン、1-トリテトラコンテン、1-テトラテトラコンテン、1-ペンタテトラコンテン、1-ヘキサテトラコンテン、1-ヘプタテトラコンテン等が挙げられる。なお、モノマー単位Aとして α オレフィン系モノマーは2種以上用いられていてもよい。

【0013】本発明に使用される共重合体を構成するモノマー単位Bであるカルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸ビニルエステル、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、無水マレイン酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジオクチル、イタコン酸、イタコン酸ジメチル、無水イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水エチルナジック酸、アリル無水コハク酸、trans-桂皮酸、2-アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート等が挙げられる。なお、低級アルキルエステル基としては炭素数1~8のアルキル基のエステルが好ましい。また、ビニルモノマー単位Bとして上記の如きビニルモノマーを2種類以上用いることもできる。

【0014】 α オレフィン系モノマーと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマーとの反応つまり共重合体の製造方法は、触媒として、例えば塩化チタン、トリエチルアンモニウム等の存在下で行うことが好ましい。 α オレフィン系モノマーが気体の場合は、反応系内を一定の圧力に保持しながら反応させることが好ましい。なお、 α オレフィン系モノマーと上述のビニルモノマーとの共重合体は市販品を使用することもできる。本発明において、 α オレフィン系モノマーと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマーとの共重合体であれば、特に限定されるものではない。ここで該共重合体における α オレフィ

ン系モノマー単位Aとモノマー単位Bとの割合(モル比)が、A:B=20:80~80:20である共重合体が、特に低融点で他樹脂との相溶性に優れ、電子写真用トナーに使用した場合、低温定着性、耐オフセット性、保存性等に優れた特性が達成されることから好適である。なお、本発明における該共重合体は、上記2成分以外に第3のモノマー成分としてこれらの成分と共重合可能な各種のビニルモノマーが本発明の効果を損なわない範囲で使用されていてもよい。

【0015】本発明に使用されるカルボジイミド化合物は、下記式(2)で示されるカルボジイミド基を分子内に有する化合物である。



かかるカルボジイミド化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばイソシアネート化合物2分子が反応して得られるモノカルボジイミド化合物からイソシアネート化合物が3分子以上反応して形成されるポリカルボジイミド化合物まで適用することができる。

【0016】本発明に使用されるカルボジイミド化合物としては、上記の如きイソシアネート化合物の反応によって得られるものを適宜選択して使用することができるが、中でもジイソシアネート化合物が重合して得られるポリカルボジイミド樹脂が好ましく、特に重合度10~100程度のものが、低温定着性を損なうことなく優れたオフセット性が得られることから好適である。このようなポリカルボジイミド樹脂は、原材料であるイソシアネート化合物を、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレンオキシド、1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド等のカルボジイミド化触媒の存在下、120~150℃の反応温度で、加圧下で行なうか、脂肪族アセテート系、ハロゲン系、脂環式エーテル等の溶媒中に行なうかによる脱炭酸縮合反応で得られる。

【0017】本発明で使用されるカルボジイミド化合物を製造するための原料のイソシアネート化合物としては、n-ブチルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、iso-ブチルイソシアネート、エチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、iso-プロピルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、n-オクタデシルイソシアネート、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘ

キサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0018】上記の原材料より得られるポリカルボジイミド樹脂としては、ポリtert-ブチルカルボジイミド、ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミド、ポリ2,4-トルイレンカルボジイミド、ポリ2,6-トルイレンカルボジイミド、ポリo-トリジンカルボジイミド、ポリ4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド、ポリ4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、ポリ4,4'-ジフェニルエーテルカルボジイミド、ポリ3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルカルボジイミド、ポリp-フェニルレンカルボジイミド、ポリナフチレン-1,5-カルボジイミド、ポリm-キシリレンカルボジイミド、ポリ水添キシリレンカルボジイミド、ポリヘキサメチレンカルボジイミド、ポリトリメチルヘキサメチレンカルボジイミド、ポリイソホロンカルボジイミド等が挙げられる。

【0019】本発明で用いる共重合体において、前記モノマー単位Bが無水物基を有するモノマーである場合は、活性水素を有しないためカルボジイミド化合物との架橋反応が不十分な場合がある。その場合、あらかじめ共重合体において酸無水物基を、アルコール、多価エポキシ化合物又はアミノ化合物等と反応させることで、活性水素を有するカルボキシル基が生成し、カルボジイミド化合物と架橋反応を十分行なうことができる。この場合カルバモイル結合を形成する。なお、酸無水物基との反応に寄与せずに共重合体の分子に残存しているアルコールや多価エポキシ化合物の水酸基との反応ではイソウレア結合が形成され、アミノ化合物のアミノ基との反応ではグアニジン結合が形成される。

【0020】上記の反応にもちいられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロレングリコール、オクタジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビフェノール、ポリオキシプロピレン化ビフェノール

等が挙げられる。

【0021】また、エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,8-オクタジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリシジルフタレート、メタクリル酸グリシジルエステル、ジグリシジヒダントイン、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、アルキルフェノールジグリシジルエーテル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、グリシジリアミン系エポキシド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0022】更にまたアミノ化合物としては、1-アミノプロパン、1-アミノブタン、2-アミノ-2-ブチルプロパン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、1-アミノペンタン、1-アミノヘキサン、1-アミノヘプタン、1-アミノオクタン、1-アミノデカン、1-アミノドデカン、1-アミノヘキサデカン、2-エチルヘキシルアミン、ステアリルアミン、ラウリルアミン、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,3-ジアミノペンタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、ポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミン、ジエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、m-ヘキサメチレン-トリアミン、ヘキサメチレントトラミン、ビス-アミノプロピルビベラジン、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、アニリン、p-アミノアセトアニリド、p-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸エチル、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、p-アミノベンズアルデヒド、o

-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-
 フェニレンジアミン、1, 2-ジアミノアントラキノ
 ン、1, 4-ジアミノアントラキノ、1, 5-ジアミ
 ノアントラキノ、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5
 -ジアミノ安息香酸、3, 3'-ジアミノベンゾフェ
 ン、3, 4-ジアミノベンゾフェン、4, 4'-ジア
 ミノベンゾフェン、2, 2'-エチレンジアニリン、
 4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-
 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル、
 3, 6-ジアミノカルバゾール、2, 4-ジアミノクロ
 ロベンゼン、2, 5-ジアミノクロロベンゼン、3, 5
 -ジアミノクロロベンゼン、2, 4-ジアミノベンゼ
 ン、2, 5-ジアミノ-4-クロロトルエン、2, 4-
 ジアミノ-6-クロロピリミジン、2, 4-ジアミノ-
 6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-ジア
 ミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン、4, 4'-
 -ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、
 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニ
 ル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフ
 ェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-
 5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジア
 ミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、2, 4-ジアミ
 ノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-
 ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエ
 テル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,
 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 7-ジアミノフ
 ルオレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジア
 ミノナフタレン、1, 2-ジアミノ-4-ニトロベンゼ
 ン、1, 3-ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルス
 ルホン、3, 3'-ジアミノベンジジン、2, 4'-ジ
 アミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジ
 ン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロ
 ヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、
 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4-
 ジアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン、
 更に、上述の脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合
 物、脂環式アミン化合物の各変性化合物、ポリアミド樹
 脂としては、ジアミンとジカルボン酸との縮重合により
 得られるアミン末端型が好ましく、ナイロン66、ナイ
 ロン610、ナイロン612、8-タイプナイロン、ポ
 リエチレンオキシ化ナイロン、非結晶性ナイロン(透明
 ナイロン)、アルコール可溶性ポリアミド樹脂、重合脂
 肪酸ポリアミド樹脂、液状ポリアミド樹脂、変性脂肪族
 ポリアミド樹脂、アミノポリアミド樹脂、ダイマー酸
 (2量体脂肪酸)と脂肪族ポリアミンの縮合物であるポ
 リアミドアミン等が挙げられる。

【0023】本発明のポリオレフィン系樹脂は、前記の
 共重合体と、カルボジイミド化合物との反応により得ら
 れるもので、共重合体におけるモノマー単位Bのうち、
 5~100モル%が架橋構造を形成していることが好ま

しく、更に好ましくは、10~80モル%である。架橋
 が5モル%より少ないと、架橋の効果が小さく耐オフセ
 ット性が不足し、トナーとして十分な定着温度幅を得る
 ことができない。

【0024】本発明に使用される共重合体とカルボジイ
 ミド化合物との反応、及び該共重合体のモノマー単位B
 と、アルコール又は多価エポキシ化合物又はアミノ化合
 物から選ばれる少なくとも1種類を反応させる場合の装
 置としては、反応に必要な温度設定、縮合反応による生
 成物除去等ができる装置であれば、全て使用することが
 できる。例えば、4口フラスコ等の通常の樹脂反応器中
 で架橋させる。又は、前記共重合体とカルボジイミド化
 合物、アルコール又は多価エポキシ化合物又はアミノ化
 合物から選ばれる少なくとも1種類と着色剤及びその他
 の添加剤等を、混練機中で熱溶解混練と同時に架橋させ
 ることによって、混練物として得ることも可能である。

【0025】次に、本発明の電子写真用トナーについて
 説明する。本発明の電子写真用トナーは、前述のポリオ
 レフィン系樹脂を結着剤として使用するものである。こ
 こで、前述のポリオレフィン系樹脂の好ましい組成およ
 び特性に加えて、該ポリオレフィン系樹脂の溶解開始温
 度が、60~120℃であることが好ましい。さらに好
 ましくは、70~100℃である。溶解開始温度が60
 ℃未満では電子写真用トナーとしての保存性が損なわ
 れ、逆に120℃をこえると低温定着性が損なわれる問
 題を生じやすくなる。かかる範囲にポリオレフィン系樹
 脂の溶解開始温度をコントロールするためには、樹脂組
 成や、架橋反応の条件を適宜調整すれば良い。

【0026】本発明におけるポリオレフィン系樹脂及び
 トナーの溶解開始温度については、高架式フローテス
 ター(島津製作所社製：CFT-500)を使用し、下記
 の測定条件により求めた。

測定条件；

ブランジャー：1cm²
 ダイの直径：1.0mm
 ダイの長さ：1mm
 荷重：20kgF
 予熱温度：40~70℃
 予熱時間：300sec
 昇温速度：6℃/min

【0027】本発明の電子写真用トナーの結着樹脂とし
 ては、前記のオレフィン系樹脂とともに、必要に応じて
 他の樹脂、例えば、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹
 脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル系樹
 脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコー
 ン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の
 樹脂を配合しても良い。この場合の他の樹脂の配合量
 は、ポリオレフィン系樹脂によるトナーとしての低温定
 着性、耐オフセット性、保存性等を損なわないために、
 50wt%以下であることが好ましい。

【0028】本発明の電子写真用トナーは、前記結着樹脂に対して、下記のとおり着色剤、電荷制御剤、各種ワックスおよび磁性粉を適宜配合することができる。本発明に使用する着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、マラカイトグリーン、ランプブラック、ローダミン-B、キナクリドン等が挙げられる。着色剤の添加量は結着樹脂に対して、1〜20重量%である。電荷制御剤としては、正帯電トナー用としてニグロシン染料、アンモニウム塩、ビリジニウム塩、アジン等を結着樹脂に対して、0.1〜10重量%添加する。負帯電トナー用電荷制御剤としては、クロム錯体及び鉄錯体等を使用する。また、負帯電性が強すぎる時には、上記正帯電性電荷制御剤を添加して、中和制御することも可能である。

【0029】本発明の電子写真用トナーに使用するポリオレフィン系樹脂は、それ自身が良好な離型性を有するため、特にワックス等の離型剤を添加する必要性はないが、各種ワックス類を添加することは可能である。

【0030】本発明の電子写真用トナーに用いられる磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1〜1ミクロンの微粉末の形で結着樹脂中に均一に分散される。そして、その含有量は、トナー100重量部当たり20〜70重量部、好ましくは40〜70重量部である。

【0031】本発明の電子写真用トナーは、ポリオレフィン系樹脂、着色剤、必要に応じて電荷制御剤、磁性体、その他の添加剤を熔融混練法などにより均一な混練物とし、得られた混練物をジェットミルで粉砕後、乾式気流分級機で分級することによって、そのまま電子写真用トナーとすることができる。熔融混練する際に使用される熔融混練機としては、1軸押出混練機、2軸押出混練機、エクストルーダー、ローラーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等が挙げられる。得られた電子写真用トナーは、フェライト粉や鉄粉などよりなるキャリアーと混合されて二成分系現像剤とされる。また磁性体が含有される時は、キャリアーと混合しないでそのまま一成分系現像剤として静電荷像の現像剤に使用されるか、あるいは、キャリアーと混合されて二成分系現像剤として使用しても良い。さらには、磁性粉を含有しないトナーの場合においては、キャリアーと混合しないでそのまま非磁性一成分の現像方法にも適用可能である。なお、これらいずれの場合も必要に応じて電子写真用トナーにシリカ等の無機粒子を外添して、トナー粒子の表

面に付着もしくは固着させてもよい。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例に基づき、より詳細に説明するが、本発明はこの例にのみ限定されるものではない。なお、実施例において部とは重量部を示す。

〈共重合体の合成例〉

〈合成例1〉1-テトラトリアコンテンと無水マレイン酸のモル比1:1の共重合体500g(分子量10000, 吸熱ピーク温度73℃, ケン化価195.5mg KOH/g)と、1,16-ヘキサデカンジオール73.5g(0.285モル, 無水マレイン酸に対して32.7モル%相当)を温度計、攪拌装置、コンデンサー、窒素導入管を取り付けたガラス製2リットルの4口フラスコに入れ、マントルヒーターで加熱し180℃の反応温度で、3時間窒素気流下で加熱攪拌した後、1時間かけて200℃に昇温し、更に2時間の加熱攪拌後、熔融状態で取り出した。室温で冷却して共重合体aを得た。この共重合体aの熔融開始温度は、76℃であった。

【0033】〈合成例2〉共重合体として1-オクタセンとアクリル酸のモル比1:1の共重合体500g(分子量12000, 吸熱ピーク温度77℃, 酸価121.7mg KOH/g)を用い、1,16-ヘキサデカンジオール73.5gに代えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製, 商品名: エピコート1055, エポキシ当量850g/eq)100g(アクリル酸に対して10.8モル%相当)を用いた以外は、合成例1と同様の操作を行ない、共重合体bを得た。この共重合体bの熔融開始温度は、80℃であった。

【0034】〈合成例3〉共重合体として1-テトラコンテンとフマル酸のモル比1:1の共重合体500g(分子量10000, 吸熱ピーク温度75℃, 酸価168.5mg KOH/g)を用い、1,16-ヘキサデカンジオール73.5gに代えて、4,4'-ジアミノジクロヘキシルメタン52.6g(0.25モル, フマル酸に対して16.7モル%相当)を用いた以外は、合成例1と同様の操作を行ない、共重合体cを得た。この共重合体cの熔融開始温度は79℃であった。

【0035】〈合成例4〉共重合体として1-トリアコンテンとメタクリル酸メチルのモル比1:1の共重合体500g(分子量8500, 吸熱ピーク温度74℃, エステル価107.7mg KOH/g)を用い、1,16-ヘキサデカンジオール73.5gに代えて、ポリエチレン化ビスフェノールA31.6g(0.1モル, メタクリル酸メチルに対して10.4モル%相当)を用いた以外は、合成例1と同様の操作を行ない、共重合体dを得た。この共重合体dの熔融開始温度は、76℃であった。

【0036】〈ポリオレフィン系樹脂の合成例〉

〈合成例5〉共重合体として1-テトラコセンとシトラ

コン酸のモル比1:1の共重合体500g(分子量10200, 吸熱ピーク温度80℃, 酸価240, 8mg KOH/g)を用い, 1, 16-ヘキサデカンジオール73.5gに代えて, カルボジイミド樹脂(日清紡績社製, 商品名:カルボジライトHVM-8CA)1.00gを用いた以外は, 合成例1と同様の操作を行ない, ポリオレフィン系樹脂eを得た。この樹脂eの熔融開始温度は77℃であった。

【0037】(合成例6)共重合体として1-オクタコセンと無水マレイン酸のモル比1:1の共重合体500*10

(実施例1)

- ・合成例1の共重合体a 50部
- ・カルボジイミド樹脂 5部
- (日清紡績社製, 商品名:カルボジライトHVM-8CA)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製, 商品名:MA-100) 5部
- ・クロム系錯塩染料(保土谷化学工業社製, 商品名:TRH) 2部

上記配合からなる混合物を卓上ミルにてドライブレンドし, バッチ式2軸混練機(HAAKE社製, 商品名:Polylab system Rheomix 600p)を使用し, 混練温度120℃で, 熱溶解混練にて架橋反応させることにより混練物として得た。混練物を冷却した後, 粉碎及び分級を行ない, 平均粒子径10μmの負*

*g(分子量12000, 吸熱ピーク温度77℃, ケン化価229, 0mg KOH/g)を用い, 1, 16-ヘキサデカンジオール73.5gに代えて, ポリオキシプロピレン化ビフェノール27.5g(0.08モル, 無水マレイン酸に対して3.9モル%相当)と, カルボジイミド樹脂(日清紡績社製, 商品名:カルボジライトT-02)40gを用いた以外は, 合成例1と同様の操作を行ない, ポリオレフィン系樹脂fを得た。この樹脂fの熔融開始温度は83℃であった。

【0038】

(実施例2)

- ・合成例2の共重合体b 50部
- ・カルボジイミド樹脂 10部
- (日清紡績社製, 商品名:カルボジライトT-02)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製, 商品名:MA-600) 5部
- ・クロム系錯塩染料 2部

(オリエント化学工業社製, 商品名:ボントロンS-44)

上記配合からなる混合物を, 実施例1と同様の操作を行ない本発明の電子写真用トナーを得た。このトナーの溶★融開始温度は, 83℃であった。

【0039】

(実施例3)

- ・合成例3の共重合体c 50部
- ・カルボジイミド樹脂 4部
- (日清紡績社製, 商品名:カルボジライトHVM-10B)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製, 商品名:MA-100) 5部
- ・クロム系錯塩染料 2部

(オリエント化学工業社製, 商品名:ボントロンS-34)

上記配合からなる混合物を, 実施例1と同様の操作を行ない本発明の電子写真用トナーを得た。このトナーの溶☆融開始温度は, 82℃であった。

(実施例4)

- ・合成例4の共重合体d 50部
- ・カルボジイミド樹脂 15部
- (日清紡績社製, 商品名:カルボジライト10M-SP)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製, 商品名:MA-100) 5部
- (オリエント化学工業社製, 商品名:ボントロンS-34)

上記配合からなる混合物を, 実施例1と同様の操作を行ない本発明の電子写真用トナーを得た。このトナーの溶◆融開始温度は, 79℃であった。

【0040】

(実施例5)

- ・合成例5のポリオレフィン系樹脂e 50部

17

- ・カーボンブラック（三菱化学社製，商品名：MA-600）
- ・クロム系錯塩染料

（オリエント化学工業社製，商品名：ボントロンS-34）

上記配合からなる混合物を、実施例1と同様の操作を行
ない比較用の電子写真用トナーを得た。このトナーの溶*

（比較例7）

- ・ポリエステル樹脂（日本カーバイト工業社製，商品名：D-101）100部
- ・低分子量ポリプロピレン 3部
- ・カーボンブラック（三菱化学社製，商品名：MA-100）6.5部
- ・クロム系錯塩染料（保土谷化学工業社製，商品名：TRH）2部

上記配合からなる混合物を、実施例1と同様の操作を行
ない比較用の電子写真用トナーを得た。このトナーの溶
融開始温度は、93℃であった。

【0044】上記実施例及び比較例について、下記の評
価を行った。

（1）耐オフセット性

前記実施例及び比較例で得た、電子写真用トナー4部と
樹脂被覆を施していないフェライトキャリア（パウダー
テック社製，商品名：FL-1020）96部とを混合
して、二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用
して、市販の複写機（三洋電機社製，Z-133）によ
りA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画
像を複数作製した。ついで、表層がテフロン（登録商
標）で形成された熱定着ロールと、表層がシリコンゴ
ムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定
着機を、ロール圧力が1kg/cm²、及びロールスピ
ードが200mm/secになるように調節し、該熱定
着ロールの表面温度を段階的に5℃ずつ昇温させて、各
表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナ
ー画像の定着を行った。このときトナー画像の定着の有
無と余白部分にオフセットによるトナー汚れが生じるか

18

5部
2部

否かの観察を行い、トナー画像の定着が充分で、かつ、
余白部分に汚れが生じない温度領域を非オフセット領域
とし、その最大値と最小値の幅を、定着温度幅とした。
なお、定着機が最大230℃の設定のため、230℃で
良好な時は230℃以上と評価した。

【0045】（2）定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を130℃に設定
し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定
着を行った。そして、形成された定着画像の画像濃度を
反射濃度計（マクベス社製，RD-914）を使用して
測定した後、該定着画像に対し、堅牢度試験機で綿パッ
ドによる摺擦（荷重300g/cm²，5往復）を施
し、ついで同様にして摺擦部分の画像濃度を測定した。
得られた測定値から、下記式による定着強度の算出と、
綿パッドに付着したトナー濃度を測定し、低温定着性ト
ナーの指標とした。結果を表1に示す。

定着強度（%）＝（摺擦後の定着画像の画像濃度／摺擦
前の画像濃度）×100

【0046】

30 【表1】

表1. 評価結果

	溶解開始 温度(℃)	非オフセット 温度領域	定着温 度幅℃	摩擦前の		定着強度 (%)	綿バンド 付着濃度
				画像濃度	カブリ		
実施例1	78	100~230以上	130	1.41	0.4	85	0.10
実施例2	83	120~230以上	110	1.40	0.3	81	0.13
実施例3	82	115~230以上	115	1.44	0.3	82	0.12
実施例4	79	105~230以上	125	1.44	0.4	84	0.10
実施例5	77	100~210	110	1.42	0.5	88	0.08
実施例6	83	120~230以上	110	1.42	0.4	80	0.15
比較例1	72	全域オフセット	—	—	—	—	—
比較例2	76	全域オフセット	—	—	—	—	—
比較例3	71	全域オフセット	—	—	—	—	—
比較例4	83	全域オフセット	—	—	—	—	—
比較例5	110	150~230以上	80	1.40	0.4	58(150℃)	0.08
比較例6	110	160~230以上	70	1.40	0.4	60(160℃)	0.15
比較例7	93	全域オフセット	—	—	—	—	—

【0047】表1の結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの定着温度幅は、100℃以上の幅を有し、低温度側では全て120℃以下から定着し、高温側までオフセットの発生もなく、優れた耐オフセット性を有していることが確認された。また、130℃の定着温度における定着強度が、80%以上であり実用上十分な定着強度を有することから、低温定着性に優れていることが確認された。さらに、現像された画像の画像濃度も十分であり、非画像部分のかぶり等もなく実用上十分なものであった。一方、比較例の電子写真用トナーは、耐オフセット性に劣り定着温度幅が得られなかった。

【0048】また、前項(1)の耐オフセット性の評価で作製した実施例の電子写真用トナーを用いた各現像剤および複写機を使用して、10000枚までの連続コピー試験を行った。その結果、ブローオフ摩擦帯電測定装置(東芝ケミカル社製)による、摩擦帯電量が初期から10000枚までの間、 $-25\mu\text{C/g} \sim -29\mu\text{C/g}$ の値で推移し、画像濃度も初期から10000枚までの連続コピーの過程で、1.4以上を維持し、かつ色差計(日本電色社製 Z-1001DP)で測定した非画像部の地かぶりも0.6以下であり、実用上問題のな

いことが確認された。また、各実施例の電子写真用トナーを、50℃に2日間放置しても、ブロッキング、ケーキングの発生は認められず、良好な保存性を有するものであった。

【0049】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも α オレフィン系モノマー単位Aと、カルボキシル基、低級アルキルエステル基および酸無水物基の中から選ばれる少なくとも1種類の基を有するビニルモノマー単位Bをモノマー成分とする共重合体と、カルボジイミド基を分子内に有するカルボジイミド化合物との反応により、形成される架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂を結着樹脂に用いることによって、低融点の性質を維持しながら、結着樹脂の性質である脆さを改良し、トナー特性として、従来の技術では達成することができなかった、低温定着性と耐オフセット性及び保存性を全て満足することができる。よって、複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、ロールの低圧力化による機械コストの削減、複写速度の高速化等に極めて有効なものである。